

NOV 13 2002
PAT & TRADEMARK OFFICE

Dispersions containing a polyurethane and a radiation-hardenable prepolymer

Patent Number: US6335397

Publication date: 2002-01-01

Inventor(s): MENZEL KLAUS (DE); REICH WOLFGANG (DE); KOKEL NICOLAS (FR)

Applicant(s): BASF AG (US)

Requested Patent: DE19716020

Application Number: US19990403006 19991015

Priority Number(s): DE19971016020 19970417; WO1998EP01943 19980402

IPC Classification: C08J3/00; C08K3/20; C08L75/00; C08F8/30; C08G18/00

EC Classification: C09D175/04, C09D175/16

Equivalents: EP0931114 (WO9847975), B1, JP2001521571T, WO9847975

Abstract

Aqueous dispersions which are essentially free from protective colloids or emulsifiers, comprise, in dispersed form, A. a polyurethane (A) comprising hydrophilic groups, which bring about the water-dispersibility of the polyurethane, this polyurethane (A) being essentially free from C-C double bonds, and B. a prepolymer having a content of from 0.1 to 1 mol of free-radically polymerizable C-C double bonds per 100 g of prepolymer

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

RECEIVED
NOV 19 2002
TC 1700 MAIL ROOM



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 16 020 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 16 020.4
㉒ Anmeldetag: 17. 4. 97
㉔ Offenlegungstag: 22. 10. 98

㉕ Int. Cl.⁶:
C 08 J 3/03
C 08 L 75/04
D 06 N 3/00
C 08 G 18/40
C 08 G 18/65
C 08 G 18/34
C 08 G 18/38
C 08 G 18/10
C 08 G 18/67
C 09 D 175/04

DE 197 16 020 A 1

// B05D 7/08,7/02, 7/16,D21H 17/57,C09D 5/02

㉗ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉘ Erfinder:
Kokel, Nicolas, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE;
Menzel, Klaus, Dipl.-Ing., 67069 Ludwigshafen, DE;
Reich, Wolfgang, Dr., 67133 Maxdorf, DE

us 6 335 397

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉙ Dispersionen enthaltend ein Polyurethan und ein strahlenhärtbares Präpolymer

㉚ Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Dispersionen, welche im wesentlichen frei von Schutzkolloiden oder Emulgatoren sind, enthaltend in dispergierter Form
A. ein Polyurethan (A) enthaltend hydrophile Gruppen, die die Wasserdispergierbarkeit des Polyurethans bewirken, wobei dieses Polyurethan (A) im wesentlichen frei ist von C-C-Doppelbindungen und
B. ein Präpolymer mit einem Gehalt von 0,1 bis 1 Mol radikalisch polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Präpolymer.

DE 197 16 020 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Dispersionen, welche im wesentlichen frei von Schutzkolloiden oder Emulgatoren sind, enthaltend in dispergierter Form

- A. ein Polyurethan (A) enthaltend hydrophile Gruppen, die die Wasserdispergierbarkeit des Polyurethans bewirken, wobei dieses Polyurethan (A) im wesentlichen frei ist von C-C-Doppelbindungen und
 B. ein Präpolymer mit einem Gehalt von 0,1 bis 1 mol radikalisch polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Präpolymer.

Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Beschichtung von Gegenständen.

Wässrige Dispersionen, mit denen Gegenständen eine Oberfläche verliehen werden kann, die widerstandsfähig ist gegen mechanische Beanspruchung und Angriffen durch Lösungsmittel standhält, indem man diese Gegenstände mit der Dispersion beschichtet und die Beschichtung anschließend durch Bestrahlung mit Licht härtet, sind allgemein bekannt.

In der DE-A-40 31 732 werden hierfür wässrige Dispersionsmischungen empfohlen, wobei es sich bei einer Mischungskomponente um eine Dispersion eines Polyurethans mit hydrophilen Gruppen handelt, die die Dispergierbarkeit des Polyurethans auch in Abwesenheit von Dispergierhilfsmitteln erlauben. Bei der anderen Dispersion handelt es sich um ein dispergiertes Präpolymer mit radikalisch polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen, wobei dieses Präpolymer selbstdispergierbar ist oder mit Hilfe von Emulgatoren oder Schutzkolloiden dispergiert wird.

Aus der DE-A-42 28 713 sind strahlenhärtbare Bindemittel bekannt. Zu deren Herstellung wird empfohlen, eine Mischung aus einem Polyurethan, das anionische Gruppen und als radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen (Meth)acryloylgruppen trägt, und einem strahlenhärtbaren (Meth)acrylatgruppen enthaltendem Bindemittel in Wasser zu dispergieren. Das Polyurethan dient hierbei als Emulgator.

Die DE-A-39 00 257 beschreibt Mischungen aus mit hydrophilen Gruppen und radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen modifizierten Polyurethanen und radikalisch härtbaren Kunstharzen (z. B. (Meth)acryloylgruppen aufweisende Polyurethane), und deren Dispergierung in Wasser.

Diese vorbekannten wässrigen strahlenhärtbaren Dispersionen weisen jedoch eine mangelhafte Lagerstabilität auf oder die Eigenschaften bestrahlter oder unbestrahlter Beschichtungen, die aus diesen Dispersionen hergestellt sind, sind, was Eigenschaften wie Härte, Chemikalienbeständigkeit, Flexibilität, Haftung auf dem Untergrund, Schleifbarkeit und Beschaffenheit der Oberfläche angeht, noch verbesserungsbedürftig, insbesondere dann, wenn sie mit anderen Polymerdispersionen, beispielsweise Styrol-Acrylat- oder Styrol-Butadien-Dispersionen verschnitten werden.

Die Eigenschaften der unbestrahlten Beschichtungen sind ebenfalls von Bedeutung, da an Gegenständen mit komplexer Geometrie nicht alle Stellen von der die Härtung der Beschichtung bewirkenden Strahlung in ausreichendem Umfang erreicht werden. Zwar können die mechanischen Eigenschaften der unbestrahlten Beschichtungen nicht das hohe Niveau der bestrahlten vollkommen erreichen, jedoch sollen die unbestrahlten zumindest staubtrocken und griffest sein. Auch im Hinblick darauf sind die bekannten Dispersionen noch verbesserungsbedürftig.

Die vorliegende Aufgabe bestand deshalb darin, den vorstehend beschriebenen Mängeln abzuweichen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten wässrigen Dispersionen gefunden.

Die Polyurethankomponente (Polyurethan A) der molekularen Mischung ist bevorzugt aufgebaut aus

a) Diisocyanate mit 4 bis 30 C-Atomen,

b) Diolen, von denen

b1) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und

b2) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,

c) von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüberhinaus wenigstens eine hydrophile Gruppen oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,

d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, wobei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen handelt und

e) gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppen, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppen oder eine Isocyanatgruppe handelt.

Als Monomere (a) kommen die üblicherweise in der Polyurethanchemie eingesetzten aliphatischen oder aromatischen Diisocyanate in Betracht. Bevorzugt sind die Monomere (a) oder deren Mischungen, die auch als Monomere (a) in der DE-A-195 21 500 erwähnt sind.

Als Monomere (b) und (d) kommen bevorzugt die in der DE-A-1 95 21 500 als Monomere (b) und (d) genannten in Betracht.

Um die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane zu erreichen, sind die Polyurethane neben den Komponenten (a), (b) und (d) aus von den Komponenten (a), (b) und (d) verschiedenen Monomere (c), die wenigstens eine Isocyanatgruppe oder wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und darüberhinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine Gruppe, die sich in hydrophile Gruppen überführen läßt, tragen, aufgebaut. Im folgenden Text wird der Begriff "hydrophile Gruppen oder potentiell hydrophile Gruppen" mit "(potentiell) hydrophile Gruppen" abgekürzt. Die (potentiell) hydrophilen Gruppen reagieren mit Isocyanaten wesentlich langsamer als die funktionellen Gruppen der Mo-

nomere, die zum Aufbau der Polymerhauptkette dienen.

Bevorzugte Monomere (c) sind ebenfalls die in der DE-A-195 21 500 als Monomere (c) bezeichneten.

Der Anteil der Komponenten mit (potentiell) hydrophilen Gruppen an der Gesamtmenge der Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) wird im allgemeinen so bemessen, daß die Molmenge der (potentiell) hydrophilen Gruppen, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (e), 80 bis 1200, bevorzugt 140 bis 1000 und besonders bevorzugt 200 bis 800 mmol/kg beträgt.

Bei den (potentiell) hydrophilen Gruppen kann es sich um nichtionische oder bevorzugt um (potentiell) ionische hydrophile Gruppen handeln. Bevorzugt wird ohne wirksame Mengen an nichtionische Gruppen gearbeitet.

Der Gehalt an nichtionischen hydrophilen Gruppen, falls solche eingebaut werden, beträgt im allgemeinen bis 5, bevorzugt bis 3, besonders bevorzugt bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (e).

Monomere (e), die gegebenenfalls mitverwendet werden, sind Monoisocyanate, Monoalkohole und mono-primäre und -sekundäre Amine. Im allgemeinen beträgt ihr Anteil maximal 10 mol.-%, bezogen auf die gesamte Molmenge der Monomere. Diese monofunktionellen Verbindungen tragen üblicherweise weitere funktionelle Gruppen wie Carbonylgruppen und dienen zur Einführung von funktionellen Gruppen in das Polyurethan, die die Dispergierung bzw. die Vernetzung oder weitere polymeranaloge Umsetzung des Polyurethans ermöglichen.

Monomere, die mindestens eine Isocyanatgruppe oder mindestens eine Gruppe enthalten, die mit Isocyanatgruppen in einer Additions- oder Kondensationsreaktion reagieren kann und daneben C-C-Doppelbindungen, werden gar nicht oder nur in unwesentlichen Mengen eingesetzt, d. h. nur in solchen Mengen, daß die Eigenschaften des Endproduktes davon nicht beeinflußt werden.

Auf dem Gebiet der Polyurethanchemie ist allgemein bekannt, wie das Molekulargewicht der Polyurethane durch Wahl der Anteile der miteinander reaktiven Monomere sowie dem arithmetischen Mittel der Zahl der reaktiven funktionellen Gruppen pro Molekül eingestellt werden kann.

Normalerweise werden die Komponenten (a) bis (e) sowie ihre jeweiligen Molmengen so gewählt, daß das Verhältnis A : B mit

A) der Molmenge an Isocyanatgruppen und

B) der Summe aus der Molmenge der Hydroxylgruppen und der Molmenge der funktionellen Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können

0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,9 : 1 bis 1,2 : 1 beträgt. Ganz besonders bevorzugt liegt das Verhältnis A : B möglichst nahe an 1 : 1.

Weiterhin wird der Anteil der Monomere (a) bevorzugt so gewählt, daß der Anteil der Monomere (a) an den Monomeren (a) bis (e) 20 bis 70 Gew.-% beträgt.

Die eingesetzten Monomere (a) bis (e) tragen im arithmetischen Mittel üblicherweise 1,5 bis 2,5, bevorzugt 1,9 bis 2,1, besonders bevorzugt 2,0 Isocyanatgruppen bzw. funktionelle Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können.

Die Polyaddition der Komponenten (a) bis (e) erfolgt im allgemeinen bei Reaktionstemperaturen von 20 bis 180°C, bevorzugt 50 bis 150°C unter Normaldruck oder unter autogenem Druck.

Die erforderlichen Reaktionszeiten können sich über wenige Minuten bis einige Stunden erstrecken. Es ist auf dem Gebiet der Polyurethanchemie bekannt, wie die Reaktionszeit durch eine Vielzahl von Parametern wie Temperatur, Konzentration der Monomere, Reaktivität der Monomere beeinflußt wird.

Zur Beschleunigung der Reaktion der Isocyanate können die üblichen Katalysatoren, wie Dibutylzinndilaurat, Zinn-II-octoat oder Diazabicyclo(2,2,2)-octan, mitverwendet werden.

Als Polymerisationsapparate kommen Rührkessel oder die sonst üblichen Polymerisationsapparate in Betracht.

Bevorzugte Lösungsmittel sind mit Wasser unbegrenzt mischbar, weisen einen Siedepunkt bei Normaldruck von 40 bis 100°C auf und reagieren nicht oder nur langsam mit den Monomeren.

Meistens werden die Dispersionen nach einem der folgenden Verfahren hergestellt:

Nach dem "Acetonverfahren" wird in einem mit Wasser mischbaren und bei Normaldruck unter 100°C siedenden Lösungsmittel aus den Komponenten (a) bis (c) ein ionisches Polyurethan hergestellt. Es wird soviel Wasser zugegeben, bis sich eine Dispersion bildet, in der Wasser die kohärente Phase darstellt.

Das "Präpolymer-Mischverfahren" unterscheidet sich vom Acetonverfahren darin, daß nicht ein ausreagiertes (potentiell) ionisches Polyurethan, sondern zunächst ein Präpolymer hergestellt wird, das Isocyanat-Gruppen trägt. Die Komponenten werden hierbei so gewählt, daß das definitionsgemäße Verhältnis A : B größer 1,0 bis 3, bevorzugt 1,05 bis 1,5 beträgt. Das Präpolymer wird zuerst in Wasser dispergiert und anschließend gegebenenfalls durch Reaktion der Isocyanat-Gruppen mit Aminen, die mehr als 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Aminogruppen tragen, vernetzt oder mit Aminen, die 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Aminogruppen tragen, kettenverlängert. Eine Kettenverlängerung findet auch dann statt, wenn kein Amin zugesetzt wird. In diesem Fall werden Isocyanatgruppen zu Amingruppen hydrolysiert, die mit noch verbliebenen Isocyanatgruppen der Präpolymere unter Kettenverlängerung abreagieren.

Üblicherweise wird, falls bei der Herstellung des Polyurethans ein Lösungsmittel mitverwendet wurde, der größte Teil des Lösungsmittels aus der Dispersion entfernt, beispielsweise durch Destillation bei vermindertem Druck. Bevorzugt weisen die Dispersionen einen Lösungsmittelgehalt von weniger als 10 Gew.-% und sind besonders bevorzugt frei von Lösungsmitteln.

Auch auf die Mitverwendung von üblichen Dispergierhilfsmitteln, also Emulgatoren oder Schutzkolloiden in wirksamen Mengen wird verzichtet. Falls überhaupt solche Dispergierhilfsmittel mitverwendet werden, liegen die Mengen bei weniger als 10, bevorzugt weniger als 5, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, bezogen auf die Präpolymere (B).

Als Präpolymere (B) eignen sich beispielsweise solche, die in der DE-A-40 31 732 und dort als Komponente (B) bezeichnet sind oder der DE-A-196 02 071 erwähnt sind, wobei allerdings solche, die selbstemulgierbar sind, ausgenommen sind. Das bedeutet, daß sie im wesentlichen frei sind von hydrophilen Gruppen wie ionischen Gruppen oder nicht-

tionischen hydrophilen Gruppen wie Polyethylenoxideinheiten.

Bei den Präpolymeren (B) wird die Polymer-Hauptkette durch Ester-, Ether- oder Urethan-Wiederholungseinheiten gebildet. Sie enthalten im allgemeinen 0,1 bis 1, bevorzugt 0,1 bis 0,5 mol radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen pro 100 g Präpolymer (B), wobei Methacryloyl- oder Acryloylgruppen besonders bevorzugt sind.

Die Präpolymere (B) weisen im allgemeinen ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 300 bis 10000, bevorzugt 300 bis 3000, besonders bevorzugt 300 bis 1500 auf. Die Molekulargewichte lassen sich beispielsweise durch Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen einen Polystyrolstandard ermitteln.

Die Präpolymere (B) werden lösungsmittelfrei oder mit einem Lösungsmittelanteil von weniger als 30 Gew.-% eingesetzt.

Das Gewichtsverhältnis Polyurethan (A) zu Präpolymer (B) beträgt zweckmäßigerweise 0,3 : 1 bis 99 : 1, bevorzugt 1 : 1 bis 99 : 1, besonders bevorzugt 2 : 1 bis 20 : 1.

Bevorzugt wird das Präpolymer dem Polyurethan (A) bzw. dessen Präpolymer vor der Dispergierung zugegeben. Es ist jedoch gleichfalls möglich, zunächst eine wässrige Dispersion eines Polyurethans (A) herzustellen und diese anschließend, zu einem beliebigen Zeitpunkt vor der Verwendung der Dispersion mit dem Präpolymer (B) zu vermischen, z. B. indem man das Präpolymer (B) in die wässrige Dispersion einrührt.

Es wird vermutet, daß das Polyurethan (A) und das Präpolymer (B) in der Dispersion in Form einer molekularen Mischung vorliegt und nicht in Form einer Dispersion, die in einer diskontinuierlichen Phase nur das Polyurethan (A) und in einer weiteren diskontinuierlichen Phase das Präpolymer (B) enthält.

Die Dispersionen haben im allgemeinen einen Feststoffgehalt von 20 bis 70, bevorzugt von 25 bis 60, besonders bevorzugt von 35 bis 45 Gew.-%. Ihre Viskosität beträgt üblicherweise 10 bis 1000 mPas, gemessen bei 23°C und einer Schergeschwindigkeit von 250 s⁻¹.

Die Dispersionen enthalten im allgemeinen weniger als 10 Gew.-% Lösungsmittel und sind bevorzugt praktisch lösemittelfrei.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können handelsübliche Hilfs- und Zusatzstoffe wie Netzmittel, Entschäumer, Mattierungsmittel, Emulgatoren, Fotoinitiatoren, Verdickungsmittel und Thixotropiermittel, Farbmittel wie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Weiterhin können diese Dispersionen mit anderen wässrigen Polymerdispersionen abgemischt werden, wobei der Feststoffanteil dieser Dispersion, bezogen auf den Feststoffanteil der erfindungsgemäßen Dispersionen, 1 : 10 bis 10 : 1 beträgt.

Bei diesen Abmischdispersionen handelt es sich beispielsweise um allgemein bekannte Dispersionen von Copolymeren aus Olefinen, Methacrylaten oder Acrylaten wie Styrol-Butadien- oder Styrol-Acrylat-Copolymeren oder eine übliche Polyurethandispersion.

Beispiele

35

Abkürzungen:

RT = Raumtemperatur

MG = Molekulargewicht

Tl. = Teile

40

VE-Wasser = entiontes Wasser

A. Herstellung der Dispersionen

Dispersion 1

45

400 Tl. Polyesterdiol von MG 2000 (aus Adipinsäure und Isophthalsäure im Molverhältnis 1 : 1 und Hexandiol-1,6), 89,9 Tl. Dimethylolpropionsäure, 117,9 Tl. Ethylenglykol und 499,8 Tl. eines Isomerengemisches des Toluylendiisocyanats (etwa 80% 2,4- und 20% 2,6-Isomer) wurden 4 h bei 90°C in 550 Tl. Methylethylketon umgesetzt. Danach wurden 0,4 Tl. Dibutylzinndilaurat, 0,5 Tl. Dimethylhydrochinon und 374 Tl. Laromer® LR 8945 (Polyether-Acrylat-Harz mit ca. 5,6 mol C-C-Doppelbindungen pro kg der Fa. BASF AG) in die Polyurethan-Lösung eingearbeitet und weitere 2 h bei 90°C umgesetzt. Die Prepolymer-Lösung wurde durch Zugabe von 550 Tl. Aceton verdünnt und abgekühlt. Der Isocyanatgehalt beträgt 0,14 Gew.-%. Bei 30°C wurden 53,6 Tl. einer 50%igen, wäßrigen Natronaugenlösung zugegeben. Zur Dispergierung wurden 2400 Tl. VE-Wasser addiert. Nach der Lösemittel-Entfernung entstand eine durchscheinende, fast klare und leicht gelbliche Dispersion mit einem Festanteil von 36,5%, einem pH-Wert von 8,0 und einer Auslaufzeit von 115 Sek.

55

Dispersionen 2 bis 5

Dispersionen 2 bis 5 wurden analog zu Dispersion 1, wie in 5 Tabelle 1 angegeben, mit unterschiedlichen Mengen an Laromer LR 8945 hergestellt.

60

Dispersion 6

Dispersion 6 stellt eine Verfahrensvariante von Dispersion 3 und 4 dar, wobei nach der ersten Umsetzungsstufe mit dem Aceton verdünnt und erst danach das Laromer LR 8945 addiert wurde. Dibutylzinndilaurat und Dimethylhydrochinon wurden nicht hinzugefügt.

65

Dispersion 7

Dispersion 7 stellt eine Verfahrensvariante von Dispersion 6 dar; wobei an Stelle von Methylethylketon Aceton als Lösungsmittel für die erste Umsetzungsstufe verwendet wurde. Dabei wurde unter Eigendruck in einem Metallkessel gearbeitet.

5

Dispersion 8

400 Tl. Polyesterdiol von MG 2000 (aus Adipinsäure und Isophthalsäure im Molverhältnis 1 : 1 und Hexandiol-1,6), 62,4 Tl. Dimethylolpropionsäure, 72,1 Tl. Butandiol-1,4 und 356,8 Tl. Isophorondiisocyanat wurden 3 h bei 90°C in 50 Tl. Methylethylketon umgesetzt. Die Prepolymer-Lösung wurde durch Zugabe von 500 Tl. Aceton verdünnt und abgekühlt. Der Isocyanatgehalt beträgt 0,86 Gew.-%. Anschließend wurden in der Reihenfolge bei 30°C 469 Tl. Laromer LR 8945, 33,2 Tl. N,N-Dimethyl-ethanolamin, 1400 Tl. VE-Wasser und 9,6 Tl. Diethylentriamin (in 50 Tl. VE-Wasser gelöst) zugemischt.

10

Dispersion 9

Dispersion 9 wurde analog zu Dispersion 8 aus folgenden Edukten hergestellt: 400 Tl. Polyester, 67,1 Tl. DMPA, 144,2 Tl. Butandiol-1,4, 551,3 Tl. Isophorondiisocyanat, 300 Tl. Laromer LR 8945, 32 Tl. einer 50%igen, wäßrigen Natronlauge-Lösung und 12,4 Tl. Diethylentriamin (in 50 Tl. VE-Wasser gelöst).

15

20

B. Herstellung der Lacke

Die Dispersionen wurden auf ihre Eignung für die Anwendung UV-Lackierung untersucht. Es wurden jeweils 3 Gew.-% vom Photoinitiator Irgacure® 500 (Fa. Ciba-Geigy) bezogen auf Feststoff in die Dispersion eingearbeitet.

25

B.1 Lacke auf Glasplatte

Aus den Dispersionen wurde mit Hilfe einer 200 µm-Spaltrackel ein Film auf eine Glasplatte aufgetragen. Der Film wurde etwa 5 bis 10 min bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wurde der Film bei 60°C für 2 bis 20 min im Trockenschrank behandelt.

30

Die auf diese Weise physikalisch getrockneten Filme wurden mit einer Dosis nach Wellenlängen aufgeteilt, von ca. 550 mJ/cm² (320–390 nm), 484 mJ/cm² (280–320 nm), 50 mJ/cm² (250–260 nm) 240 mJ/cm² (395–445 nm) mittels eines Quecksilber-Mitteldruckstrahler (120 Watt/cm) belichtet.

Die Prüfergebnisse sind in Tab. 2 dargestellt.

35

B.2 Lacke auf Holz

Die in Tabelle 3 angegebenen Dispersionen und Hilfsmittel wurden vermischt. Die Mischung wurde auf Holz mit einer SATA-Jet Fließbecherpistole mit einer Düse von 1,3 bzw. 1,6 mm appliziert. Der Arbeitsdruck betrug etwa 2 bis 2,5 bar. Es wurden jeweils zwei Schichten von ca. 10 bis 40 g/m² aufgebracht. Zwischen der ersten und der zweiten Schicht wurde der Film (2 min bei 45°C mit Umluft- und 2 min bei 60°C mit Düsentrockner) getrocknet und anschließend unter den gleichen Bedingungen, wie bei B.1 beschrieben, belichtet. Vor Applikation der zweiten Schicht wurde zwischengeschliffen (Körnung ca. 240). Die zweite Schicht wurde entsprechend der ersten getrocknet und belichtet.

40

Die Prüfergebnisse sind in Tab. 3 dargestellt.

45

C. Prüfmethoden

Oberflächenhärte

Die Oberflächenhärte wurde nach DIN 53 157 mit einem König-Gerät bestimmt. In den Tabellen ist die Zeit in Sekunden wiedergegeben.

50

Erichsen-Tiefung

Die Prüfung erfolgte nach ISO 1520.

55

Haftungsprüfung

Die Haftungsprüfung erfolgte mit einem Gitterschnittgerät nach DIN-EN-ISO 2409.

60

Chemikalienbeständigkeit

Die Chemikalienbeständigkeit wurde in Anlehnung an die DIN 68 861 durchgeführt. Aus dem Gesamtpaket wurden jedoch nur 10 Prüfmittel ausgewählt und Beanspruchungsgruppe 1b entsprechend aufgelegt. Im einzelnen handelte es sich bei den Prüfmitteln um Natriumcarbonat, Rotwein, Pulverkaffee, Johannisbeersaft, Ethyl-butylacetal, Senf, Lippenstift, Desinfektionsmittel, Kugelschreiberpaste und Reinigungsmittel (0 = beste Bewertung).

65

Glanzgrad

Die Bestimmung des Glanzgrades erfolgte nach DIN 67 530 bei 60° Einfall/Ausfall-Winkel.

5

Lagerstabilität

Die Proben wurden bis zu 3 Monaten bei RT und 60°C gelagert und in regelmäßigen Abständen von 7 Tagen überprüft. Hierzu wurden die Proben mit einer Rakel auf eine Glasplatte aufgetragen und der Film auf Trübung und Stippenbildung hin beurteilt. Weiterhin wurde geprüft, ob die Viskosität konstant blieb. In der Tabelle 1 ist angegeben, bis zu wieviel Wochen die Viskosität konstant und die Dispersion frei von Stippen blieb.

10

Verträglichkeit

Die Dispersionen wurden im Verhältnis 2 : 1, bezogen auf den Feststoffgehalt, mit folgenden Dispersionen (Verkaufsprodukte der BASF AG) abgemischt und auf ihre Lagerstabilität (Methoden wie unter "Lagerstabilität" beschrieben) geprüft und daraufhin geprüft, ob die getrockneten Filme frei von Störstellen waren:

15

- Acronal® 290 D (Styrol-Acrylat-Dispersion)
- Luhydran® LR 848 S (Acrylatdispersion)
- Styronal® 8736 X (Styrol-Butadien-Dispersion).

20

Viskosität

Die Bestimmung der Auslaufzeit in Sekunden erfolgte nach DIN 53 211 mit einem DIN 4-Becher.

25

Ausschen

Die Dispersionen wurden auf Glasplatten aufgerakelt und visuell auf das Vorhandensein von Störstellen wie Stippen und Krater untersucht. Waren keine vorhanden, so wurden die Dispersionen mit "in Ordnung" (i.O.) beurteilt.

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1: Herstellung und Eigenschaften der Bindemitteldispersionen

Dispersion	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Harzanteil [Gew.-%]	25	20	15	15	10	15	15	33	20
NCO-Gehalt nach Verdün- nung [%]	0,14	0,06	0,23	0,55	0,4	0,58	0,39	0,86	
Aussehen	durch- schei- nend gelblich	durch- schei- nend gelblich	durch- schei- nend gelblich	durch- schei- nend gelblich	durch- schei- nend gelblich	durch- schei- nend gelblich	durch- schei- nend gelblich	durch- schei- nend farblos	durch- schei- nend farblos
Festanteil [Gew.-%]	36,5	36,1	34,1	36,2	37	33,6	40,3	38,2	35,8
pH-Wert	8,0	7,8	7,4	8,0	8,0	8,0	7,4	7,8	8,0
Auslaufzeit [sek]	115	50,8	74,4	206	188	64	133	41	80
Lager- stabilität [Wo]	12	12	12	10	12		12		

Die Verträglichkeit von Dispersion 7 war noch nach 12 Wochen in Ordnung

Tabelle 2: Anwendungstechnische Prüfergebnisse

Dispersion	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Härte vor UV (sek)	50	74	102	94	113	104	81	64	69
Härte nach UV (sek)	111	111	114	99	114	114	104	124	129
Ericksen-Tiefung vor UV (mm)	9,5	10	9,7	9,7	8,6	9,7	9,2	10	10
Ericksen-Tiefung nach UV (mm)	9,5	9,7	9,6	9,8	9,5	9,7	9,5	9,6	9,7
Haftung ohne Gitterschnitt (Note)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Haftung mit Gitterschnitt (Note)	0	0,5	0	1,5	0	0,5	0,5	0	0
Chemikalienbest. (Note)	1,3	1,75	1	0,9	0,95	0,9	1	1,1	0,85
Aussehen	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.

Tabelle 3

Herstellung und Prüfung von Mattlacken

Teile Dispersion 4	74,2	-	5
Teile Dispersion 6	-	79,0	
Teile Dehydran® 1293*	0,1	0,1	
Teile Acematt® TS 100**	2,5	2,5	
Teile Irgacure® 184*** (50 %ig in Butyldiglykol)	1,6	1,6	10
VE-Wasser	21,6	21,6	
Summe	100	100	
Festanteil Mattlack [Gew.-%]	29,4	30,1	15
Auslaufzeit Mattlack [sek]	21	21	
Glanz vor UV [%]	12,0	10,5	
Glanz nach UV [%]	13,6	10,0	
Chemikalienbest. vor UV [Note]	1,3	1,5	20
Chemikalienbest. nach UV [Note]	0,8	0,9	
Schleifbarkeit vor UV	gut	gut	
Schleifbarkeit nach UV	gut	gut	25

- * Entschäumer der Fa. Henkel;
 ** Mattierungsmittel der Fa. Degussa;
 *** Photoinitiator der Fa. Ciba-Geigy;

Patentansprüche

- Wässrige Dispersionen, welche im wesentlichen frei von Schutzkolloiden oder Emulgatoren sind, enthaltend in dispergierter Form
 - ein Polyurethan (A) enthaltend hydrophile Gruppen, die die Wasserdispergierbarkeit des Polyurethans bewirken, wobei dieses Polyurethan (A) im wesentlichen frei ist von C-C-Doppelbindungen und
 - ein nicht-selbstdispergierbares Präpolymer mit einem Gehalt von 0,1 bis 1 mol radikalisch polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Präpolymer.
- Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis Polyurethan (A) zu Präpolymer (B) 0,3 : 1 bis 99 : 1 beträgt.
- Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Polyurethan (A) aufgebaut ist aus
 - Diisocyanaten mit 4 bis 30 C-Atomen,
 - Diolen, von denen
 - 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und
 - 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
 - von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppen oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,
 - gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen handelt und
 - gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppen oder eine Isocyanatgruppe handelt.
- Wässrige Dispersionen nach Anspruch 3, wobei der Anteil der Monomere (a) an den Monomeren (a) bis (e) 20 bis 70 Gew.-% beträgt.
- Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei deren Viskosität, gemessen bei 23 °C und einer Schergeschwindigkeit von 250 s⁻¹, 10 bis 1000 mPas beträgt.
- Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - In Schritt Ia eine Schmelze oder Lösung herstellt, die das Präpolymer (B) und das Polyurethan (A) oder dessen Präpolymer enthält,
 - die in Schritt Ia hergestellte Schmelze oder Lösung in Wasser dispergiert.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polyurethanpräpolymer während oder im Anschluß an die Dispergierung zum Polyurethan umsetzt.

8. Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen aus Holz, Papier, Textil, Metall oder Kunststoff, dadurch gekennzeichnet, daß man,

5 Ib. einen Film der Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 8 auf die genannten Gegenstände aufträgt und

Iib. den in Schritt Ib hergestellten Film belichtet.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den gemäß Schritt Ib hergestellten Film vor dem Verfahrensschritt Iib trocknet.

10 Gegenstände aus Holz, Papier, Textil, Metall oder Kunststoff, die nach dem Verfahren nach Anspruch 8 oder 9 beschichtet wurden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65